

**ELECTROPHOTOGRAPHIC SENSITIVE BODY**

Patent Number: JP61020953

Publication date: 1986-01-29

Inventor(s): ENOMOTO KAZUHIRO

Applicant(s): MITSUBISHI SEISHI KK

Requested Patent: ☐ JP61020953

Application Number: JP19840142834 19840709

Priority Number(s):

IPC Classification: G03G5/07; C09B26/02; G03G5/04; H01L31/08

EC Classification:

Equivalents:

---

**Abstract**

---

**PURPOSE:**To obtain an electrophotographic sensitive body good in acceptance and retentivity of electrostatic charge in the dark and high in sensitivity and superior in durability and the like by incorporating in a photosensitive layer a polymer contg. a polymer type hydrazone compd. as a photoconductor.

**CONSTITUTION:**An electrophotographic sensitive body is prepared by incorporating in a photosensitive layer as a carrier transfer material a hydrazone polymer contg. one or more kinds of monomer units each represented by the formula in which X is H, halogen, alkoxy, or alkyl; R, R' are each alkyl, methallyl, optionally substd. phenyl, or benzyl; and R'' is optionally substd. phenylpyridyl, naphthyl, and the substituent is alkyl, alkyloxy, halogen, or the like. The photosensitive layer may contain a chemical sensitizer or an electron acceptor, when needed. As a result, the obtained photosensitive body is high in sensitivity, and superior in durability, resistances to heat and humidity, mechanical strength, etc., and suitable for preparing a raw printing plate and the like.

---

Data supplied from the esp@cenet database - I2

⑬ Int.Cl.<sup>4</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和61年(1986)1月29日

G 03 G 5/07  
C 09 B 26/02  
G 03 G 5/04  
H 01 L 31/08

1 1 2

7124-2H  
6785-4H  
7124-2H  
7733-5F

審査請求 未請求 発明の数 1 (全12頁)

⑮ 発明の名称 電子写真感光体

⑯ 特 願 昭59-142834

⑰ 出 願 昭59(1984)7月9日

⑱ 発 明 者 榎 本 和 弘 長岡京市開田1丁目6番6号 三菱製紙株式会社京都工場内

⑲ 出 願 人 三菱製紙株式会社 東京都千代田区丸の内3丁目4番2号

⑳ 代 理 人 本 木 正 也

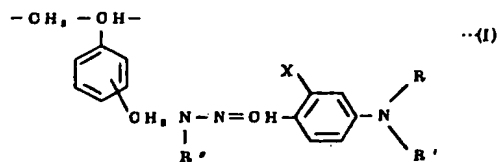
## 明 細 書

## 1. 発明の名称

電子写真感光体

## 2. 特許請求の範囲

(1)導電性支持体上に下記一般式(I)で示される単量体単位を少なくとも1つ含有する高分子型ヒドラゾン化合物を含む、感光層を有することを特徴とする電子写真感光体。

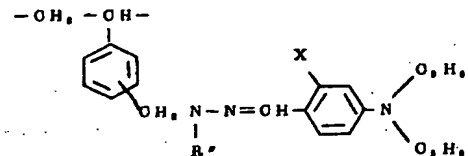


(式中Xは水素、ハロゲン、アルコキシ、アルキル、であり、R、R'はアルキル、アリル、メタリル、置換基を含んでもよい、フェニル、ベンジルであり、R''は置換基を含んでもよいフェニル、ピリジル、ナフテルである。)

②前記感光層がキャリアー移動物質とキャリアー

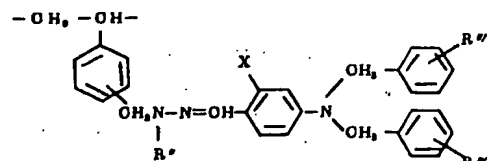
発生物質とを含有し、当該キャリアー移動物質が前記一般式(I)で示される単量体単位を少なくとも1つ含有する高分子型ヒドラゾン化合物である特許請求の範囲第1項記載の電子写真感光体。

(3)前記一般式(I)で示される単量体単位が下記構造式で示される単位である特許請求の範囲第1項記載の電子写真感光体。



(式中、X、R'は第1項と同様である。)

(4)前記一般式(I)で示される単量体単位が下記構造式で示される単位である特許請求の範囲第1項記載の電子写真感光体。



(式中、X、Rは第1項と同義である。Rは水素、メトキシ、メチル、エチル、塩素である。)

### 3. 発明の詳細な説明

#### (I) 発明の背景

##### 技術分野

本発明は電子写真感光体に関し、さらに詳しくは導電性支持体上に形成せしめた感光層中にヒドラゾン基を含有する高分子材料をP形電荷移動の活性物質として用いた電子写真感光体に関する。

##### 先行技術

電子写真技術において、電子写真用感光体の感光層には、無機物質であるセレン、硫化カドミウム、アモルファスシリコン、酸化亜鉛等が広く使用されているが、近年有機物質の光導電性材料を電子写真感光体として用いる研究が多く行なわれている。

ここで電子写真用感光体として必要とされる基本的な性質を掲げると(1)暗所においてコロナ放電による電荷の帯電性が高いこと。

(2) 得られたコロナ帯電による電荷が暗所にお

て減衰の少ないこと。

(3) 光の照射によって電荷が速やかに散逸すること。

(4) 光の照射後の残留電荷が少ないこと等である。

従来の無機物質電子写真感光体であるセレン、硫化カドミウムなどは基本的な性質の面では感光体としての条件を備えているけれども、製造上の問題、例えば毒性が強い、成膜性が困難である可撓性がない製造コストが高くなるなどの欠点を有するし、将来的に見るならば、資源の枯かつにより、生産に限りあるこれら無機物質の使用よりも、更には毒性から起る公害の面に於いても無機物質から有機物質の感光体の使用が望まれている。

しかるに、これらの点にかんがみて、近年有機物質からなる電子写真感光体の研究が盛んに行われていて、いろいろな有機物質を用いた電子写真用感光体が、提案され実用化されているものもある。一般的に見て、有機系のは、無機系のものに比べて透明性が良く、軽量で成膜性も容易で正、負の両帯電性を有していて、感光体の製造も容易

であるなどの利点を有する。

ところで、今までに提案されている有機系の電子写真感光体の代表的なものとして例えば、ポリビニルカルバゾール及びその誘導体があるが、これらは、必ずしも皮膜性や可撓性溶解性、接着力など充分でなく、又ポリビニルカルバゾールをビリリウム塩色素で増感したもの(特公昭48-25658)や、ポリビニルカルバゾールと2,4,7-トリニトロフルオレンで増感したもの(米国特許3484237)など改良されたものもあるが、先に掲げた感光体として要求される基本的な性質や、機械的強度、高耐久性などの要求を満足するものは、今だ充分に得られていない。

最近、有機系電子写真感光体としてヒドラゾン化合物を用いるものが数多く見られるが(例えば特開昭57-204548、特開昭57-176056、特開昭54-150128)これらは低分子化合物であるため、環境の変化、及び機械的作用によりこれら化合物が析出、又は溶出したりする現象を避け難く、その為、耐久性及び高

感度性を一定に保つ事は困難であった。

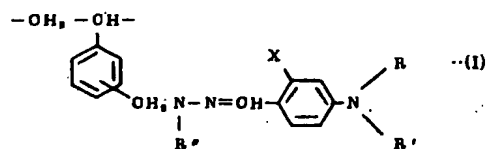
#### (II) 発明の目的

本発明の目的は、暗所での静電荷受容性と帯電保持性がよく、高感度、耐久性、経時安定性に秀れた電子写真感光体を提供することである。

本発明者は、高感度及び高耐久性を有する光導電性物質について研究を行なった結果、P-置換フェニルアルデヒド-ヒドラゾン単位を少なくとも1個含有する高分子型ヒドラゾン化合物が、有効であることを見だし本発明に至ったものである。

#### (III) 発明の構成

すなわち、本発明は、導電性支持体上に下記一般式(I)で示される単量体単位を少なくとも1つ含有する高分子型ヒドラゾン化合物を含む感光層を有することを特徴とする電子写真感光体に関するものである。

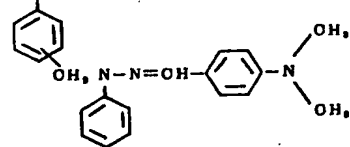


(式中Xは水素、ハロゲン、アルコキシ、アルキル、でありR、R'はアルキル、アリル、メタリル、置換基を含んでもよい、ベンジル、フェニルであり、R''は置換基を含んでもよい、フェニル、ピリジル、ナフチルである。)

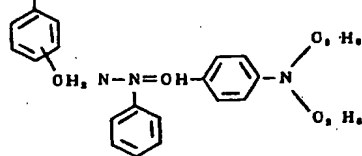
一般式(I)で示されるヒドラゾン基含有単量体単位としては具体的には次の様な単量体単位があげられる。

例示単量体単位

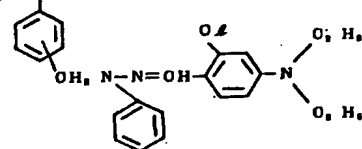
(1)  $-\text{OH}_2-\text{OH}-$



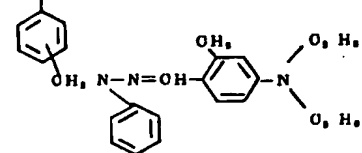
(2)  $-\text{OH}_2-\text{OH}-$



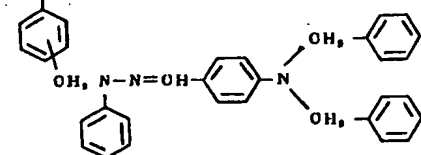
(7)  $-\text{OH}_2-\text{OH}-$



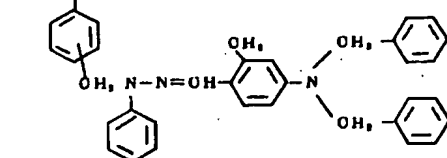
(8)  $-\text{OH}_2-\text{OH}-$



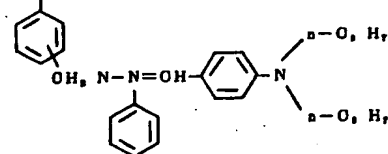
(9)  $-\text{OH}_2-\text{OH}-$



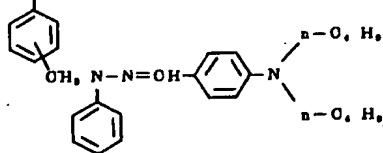
(10)  $-\text{OH}_2-\text{OH}-$



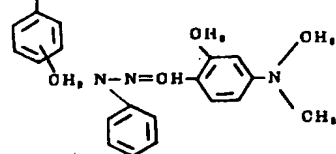
(3)  $-\text{OH}_2-\text{OH}-$



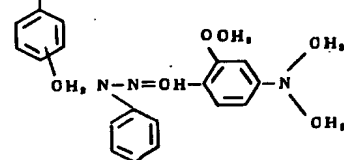
(4)  $-\text{OH}_2-\text{OH}-$



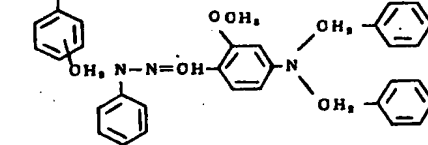
(5)  $-\text{OH}_2-\text{OH}-$



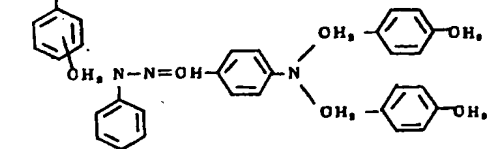
(6)  $-\text{OH}_2-\text{OH}-$



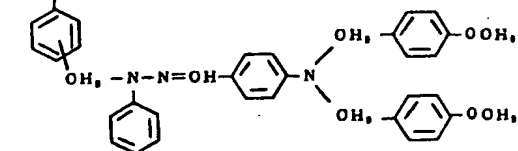
(11)  $-\text{OH}_2-\text{OH}-$



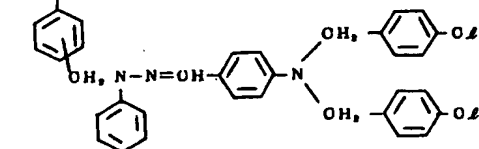
(12)  $-\text{OH}_2-\text{OH}-$

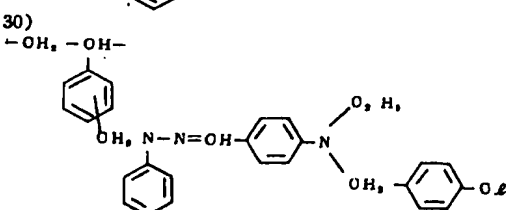
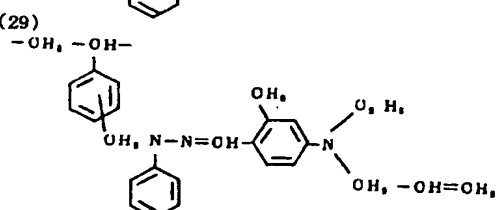
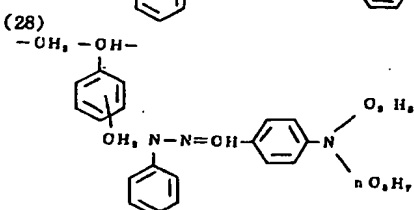
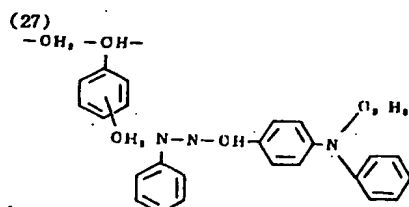
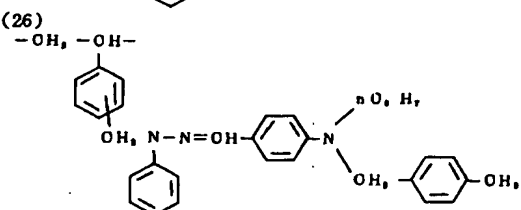
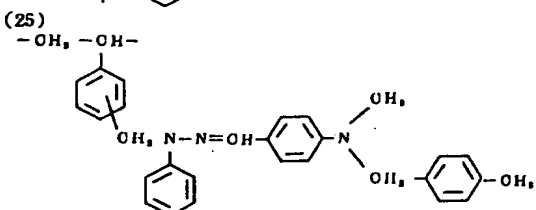
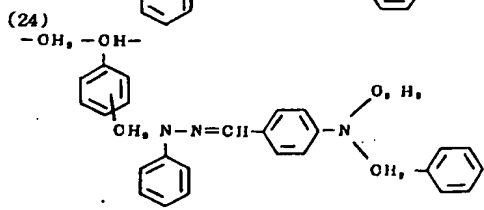
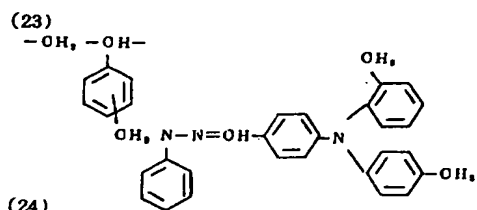
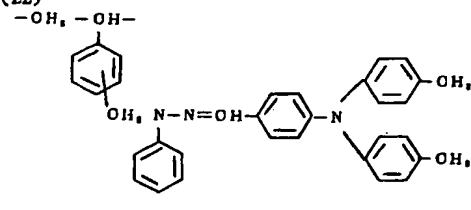
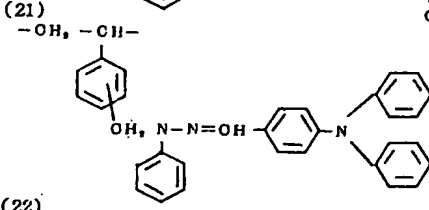
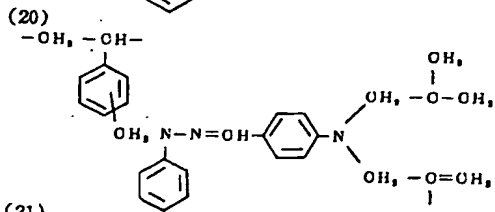
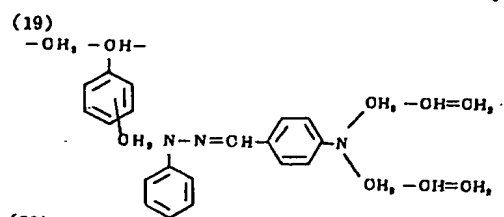
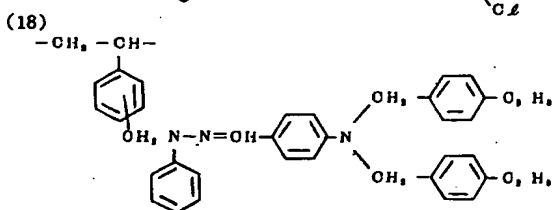
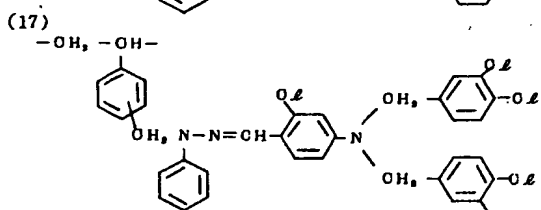
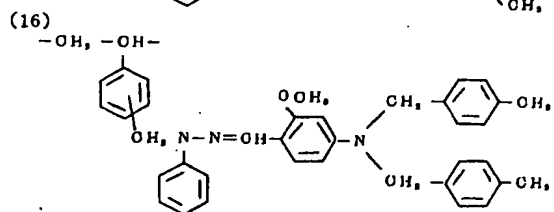
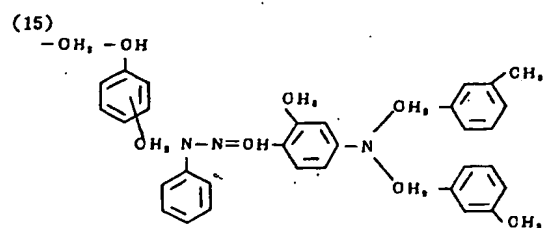


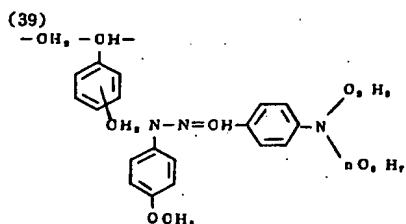
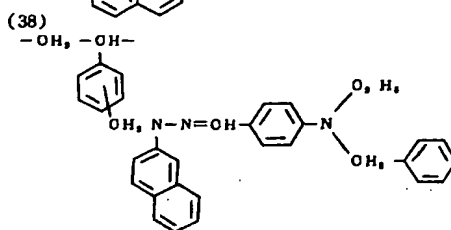
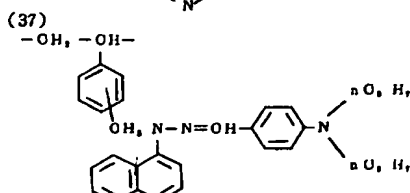
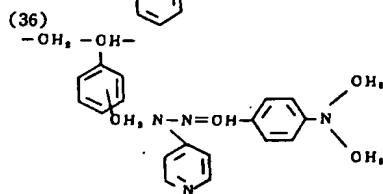
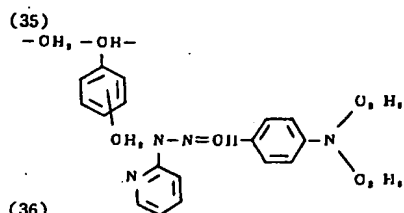
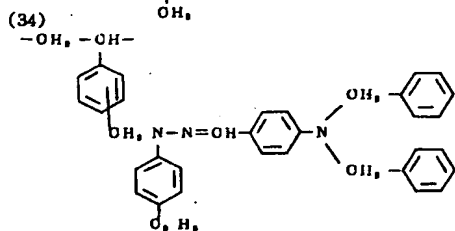
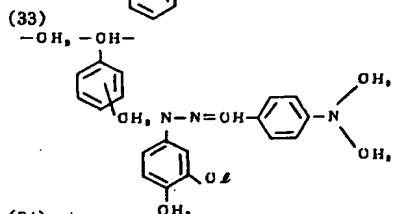
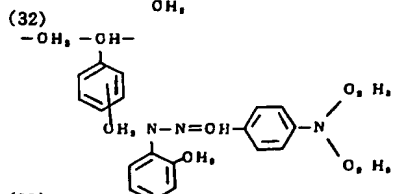
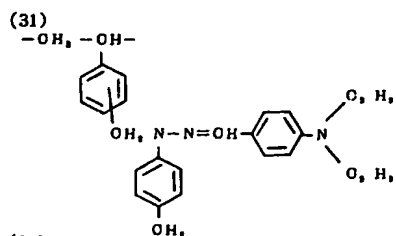
(13)  $-\text{OH}_2-\text{OH}-$



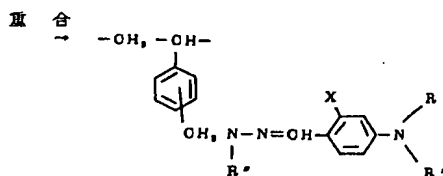
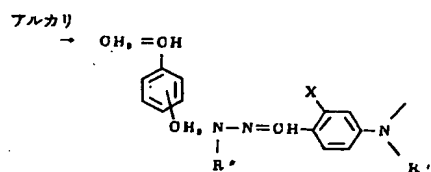
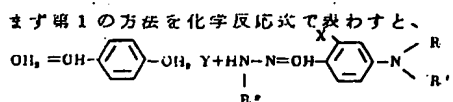
(14)  $-\text{OH}_2-\text{OH}-$







これら単量体単位からなる高分子型ヒドラゾン化合物を得る方法として2つに分けられる。第1の方法としてまず単量体を合成し、これを適当な重合触媒（例えば、アゾビスイソブチロニトリル、ベンゾイルパーオキシド、ラウリルパーオキシド、過酸化水素等）を加えて重合させる方法。第2の方法としてハロメチル化ポリスチレンをまず合成し、これにヒドラゾン化合物を反応させる方法。



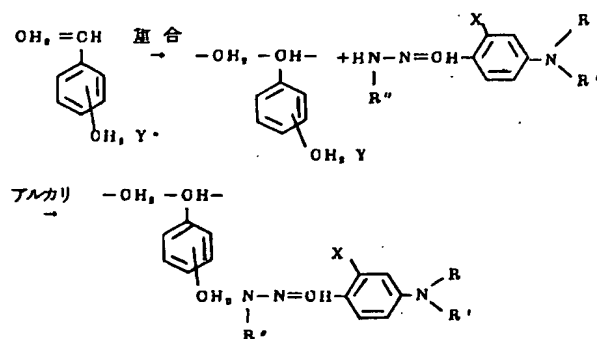
(式中、R、R'、R\*、Xは一般式(I)と同義、Yはハロゲンを表わす。)

の如くなる。

上記反応式の重合の時、他のビニル単量体と共重合させる事も必要な場合もある。これらビニル単量体としてメタクリレート（例えばメチルメタクリレート、エチルメタクリレート、n-ブチルメタクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート等）アクリレート（例えばメチルアクリレート、

ローブチルアクリレート、ジエチルアミノエチルアクリレート、ラウリルアクリレート、エチルヘキシルアクリレート等) スチレン、クロルスチレン、アクリロニトリル、酢酸ビニル、アクリル酸、メタクリル酸等があげられる。

第2の方法を化学反応式で表わすと、



(式中、 $R$ 、 $R'$ 、 $R''$ 、 $X$  は一般式(I)と同義、 $Y$  はハロゲンを表わす。)

上記反応式中、ハロメチル化ポリスチレンを得る方法として上記以外にメチルポリスチレンのメチ

ル基をハロゲンでハロメチル基にして得る方法、ポリスチレンをホルマリンとハロゲン(ハロメチルエーテル)によってハロメチル化する方法等も有効である。又、第2の方法の場合でもハロメチル化スチレンと前述の単量体を共重合させる事も可能である。第1、第2の方法両方にいえることは $Y$ は塩素の場合がコスト等の点から塩素が一般的である。

次にこれら単量体単位を含む高分子型ヒドラゾン化合物の具体的な合成について述べる。

(合成例：例示化合物No. 2)

(第1の方法)

P-ジエチルアミノベンズアルデヒド1.8gとフェニルヒドラジン1.2gをエタノール中で加熱還流し、融点121~122.5℃のP-ジエチルアミノベンズアルデヒド-N-フェニルヒドラゾン2.60gを得る。このようにして合成したP-ジエチルアミノベンズアルデヒド-N-フェニルヒドラゾン5.4gをクロルメチル化スチレン3.4gをジメチルスルホオキシド20mlに溶かした溶

液中に3規定の苛性ソーダ水溶液10mlを加え、内温が30℃以上にならないように保ち約10時間撹拌を行ない、析出した白色結晶を取り出した後に十分水洗し、次いでメタノールで洗浄し、融点84.0℃~終点不明の薄黄白色の粉末5.2gを得た。

このようにして得たP-ジエチルアミノベンズアルデヒド-N-フェニル-N-( $\alpha$ -ビニルベンジル)ヒドラゾン5.2gをベンゼン10mlに溶かし過酸化ベンゾイル0.1gを加えて窒素気流中約6時間加熱還流を行なった。この反応液をメタノール中に入れてよく撹拌すると白色粉末4.1gを得る。再度メタノールで洗浄を行ない高分子型ヒドラゾン化合物を得た。この粉末のIRスペクトル(KBr法)を第1図として図示した。

(第2の方法)

X-クロルメチルスチレンとスチレンをモル比で2:1の割合で四塩化炭素中アゾビスイソブチロニトリルを重合触媒として用いて白色の重合体を得る。

この重合体4gとP-ジエチルアミノベンズアルデヒド-N-フェニルヒドラゾン4gをジメチルスルホオキシド30mlに溶かし、ナトリウムアミド1.5gを加えて室温下3時間次いで油浴上(浴温100℃)で更に4時間撹拌を行なう。次いでメタノール中に反応液をあげ析出した黄白色粉末を口取りし、水洗後アセトンで十分洗浄し、高分子型ヒドラゾン化合物を得た。

本発明にかかる電子写真感光体は以上に示した様な化合物を一種類あるいは、2種類以上含有することにより得られ、きわめてすぐれた性能を有する。

又、低分子化合物である他のヒドラゾン化合物(例えばP-N, N-ジエチルアミノベンズアルデヒド-N, N-ジフェニルヒドラゾン)又は、オキサジアゾール化合物(例えば2, 5-ビス-(P-ジエチルアミノフェニル)-1, 3, 4-オキサジアゾール)ピラゾリン化合物(例えば1-P-ジエチルアミノフェニル-3, 5-ジフェニルピラゾリン)等の化合物を混ぜることによって

も、きわめてすぐれた性能の感光体を得ることができる。

これら高分子型ヒドラゾン化合物を電子写真感光体として用いる態様には、種々の方法が考えられるが、例えば高分子型ヒドラゾン化合物と増感染料を必要によっては、化学増感剤や電子吸引性化合物を添加して必要に応じて結合剤中に溶解もしくは、分散させたものを導電性支持体上に設けて成る感光体あるいは電荷キャリア発生効率のきわめて高いキャリア発生層とキャリア移動層とかなる積層構造の形態において導電性支持体上に増感染料又は顔料を主体として設けられたキャリア発生層上に本発明の高分子型ヒドラゾン化合物を必要によっては化学増感剤や電子吸引化合物を添加して溶解もしくは、分散させたものをキャリア移動層として設けて成る感光体などがあるが、いずれの場合にも適用することが可能である。

本発明の化合物を用いて感光体を作成する際には金属製シリンダー、金属板、導電性加工を施

した紙導電性加工を施したプラスチックフィルム様の支持体上へ必要に応じて重合体フィルム形成性結合剤の助けを借りて皮膜にする。

この場合、更に感度を上げるために後述するような増感剤又重合性フィルム形成性結合剤に可塑性をあたえる物質を加えて均一な感光層皮膜にするのが望ましい。

この重合性フィルム形成性結合剤としては、利用分野に応じて種々のものがあげられる。

すなわち、複写用感光体の分野では、ポリスチレン樹脂、ポリビニールアセタール樹脂、ポリスルホン樹脂、ポリカーボネート樹脂、酢ビ：クロトン酸共重合体樹脂、ポリフェニレンオキサイド樹脂、ポリエステル樹脂、アルキッド樹脂、ポリアリレート樹脂等が好ましい。

これらは、単独又は共重合体ポリマーとして1種又は2種以上混合して用いることができる。

中でもポリスチレン、ポリフェニレンオキサイド、ポリカーボネート等の樹脂は体積抵抗率が $10^{14}$ 以上の結合剤は皮膜特性、電位特性等にすぐれて

いる。

又、これら結合剤の有機光導体に対して加える量は、重量比で20倍までの割合で、好ましくは5倍までの範囲で5倍以上になると感度低下を招く。平版に使用する為に特にアルカリ性結合剤が必要である。アルカリ性結合剤とは、水又はアルコール性のアルカリ性溶剤（混合系を含む）に可溶な酸性基、例えば酸無水物基、カルボキシル基、フェノール性水酸基、スルホン酸基、スルホンアミド基、又は、スルホンイミド基を有する高分子物質である。

結合剤は通常酸価100以上の高い値を持っていることが好ましい。

酸価の大きな結合剤樹脂はアルカリ性溶剤に易溶もしくは容易に耐腐化する。

これら結合剤樹脂としては、例えばスチレン：無水マレイン酸共重合体、酢ビ：無水マレイン酸、酢ビ：クロトン酸、メタアクリル酸：メタアクリル酸エステル、フェノール樹脂、メタアクリル酸：スチレン：メタアクリル酸エステル等の共重合

体である。

又、これら樹脂の光導電体に対して加える割合は、複写用感光体の場合と大略同じでよい。

次に使用する重合体フィルム形成性結合剤においては感光層は硬直で引張り、曲げ、圧縮等の機械的性質に弱いものがあり、これら性質を改良する為に可塑性をあたえる物質を加える場合も必要となる。これらの物質としては、フタル酸エステル（例えばDOP、DBP、DIDPなど）、リン酸エステル（例えばTOP、TBPなど）、セバシン酸エステル、アジピン酸エステル、エポキシ化大豆油ニトリルゴム、塩素化炭化水素などがあげられる。

又、これら可塑性をあたえる物質の重合性フィルム形成性結合剤に対して加える割合は、重量比で0.1%～20%までの間が好ましく、0.1%以下では改良に不充分であり、20%以上では電位特性を悪くする。

次に感光層に添加される増感染料としては、メチルバイオレット、クリスタルバイオレット、エチ



ルバイオレット、ナイトブルー、ピクトリアブルー、などで代表されるトリフェニルメタン系染料、エリスロシン、ローダミンB、ローダミン3B、アクリジンレッドB、など代表されるザンセン染料、アクリジンオレンジ20、アクリジンオレンジR、フラマ<sup>ベ</sup>オシンなどで代表されるアクリジン染料、メチレンブルー、メチレングリーン、メチルバイオレットなどで代表されるチアジン染料、カプリブルー、メルドラブルーなどで代表されるオキサジン染料、その他シアニン染料や、ステリル染料、ビリリウム塩、チアビリリウム塩などがある。

又、感光層において、光吸収によって極めて高い効率で電荷キャリアを発生する光導電性の顔料としては、金属フタロシアニン、無金属フタロシアニンなどのフタロシアニン顔料、ペリレンイミド、ペリレン酸無水物などのペリレン系顔料、その他のキナクリドン顔料、アゾ系顔料、アントラキノ系顔料などがある。

特に電荷キャリアを発生する顔料にトリスアゾ

顔料、ビスアゾ顔料、フタロシアニン顔料を用いたものは、高い感度を与え秀れた電子写真用感光体を与える。又、前述の感光層中に添加される染料を電荷キャリア発生物質として用いてもよい。これら染料は、単独で使用してもよいが、顔料と共存することにより更に高い効率で電荷キャリアを発生する場合が多い。

更に無機的光導電性物質としては、セレンやセレンテル合金、酸化カドミウム、硫化亜鉛などがある。

以上にあげた増感剤（分光増感剤）とは別に更に感度の増大を目的とした増感剤（化学増感剤）を添加することも可能である。

化学増感剤としては、例えばp-クロロフェノール、m-クロロフェノール、p-ニトロフェノール、4-クロロ-m-クレゾールp-クロロベンゾイルアセトアニリド、N、N'-ジエチルバルビツール酸、N、N'-ジエチルチオバルビツール酸、3-( $\alpha$ -オキシエチル)-2-フェニルイミノ-チアゾリドン、マロン酸ジアニリド、3, 5,

3', 5'-テトラクロロマロン酸ジアニリド、 $\alpha$ -ナフトール、p-ニトロ安息香酸などがある。

又、本発明の高分子型ヒドラゾン化合物と結合して電荷移動錯体を形成し、更に増感効果を増大させる増感剤としてある種の電子吸引性化合物を添加することもできる。

この電子吸引性物質としては例えば、1-クロロアントラキノン、1-ニトロアントラキノン、2, 3-ジクロロ-ナフトキノ<sup>ン</sup>、3, 3-ジニトロベンゾフェノン、4-ニトロベンザルマロンニトリル無水フタル酸、3-( $\alpha$ -シアノ-p-ニトロベンザル)スタリド、2, 4, 7-トリニトロフルオレノン、1-メチル-4-ニトロフルオレノン、2, 7-ジニトロ-3, 6-ジメチルフルオレノンなどがあげられる。

その他、感光体中への添加物として酸化防止用、カール防止剤などを必要に応じて添加することができる。

本発明のヒドラゾン化合物は、感光体の形態に応じて、上記の種々の添加物質と共に適当な溶剤

中に溶解又は分散し、その塗布液を先に述べた導電性支持体上に塗布し、乾燥して感光体を製造する。

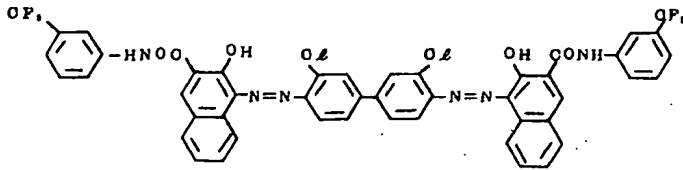
塗布溶剤としては、ベンゼン、トルエン、キシレン、モノクロロベンゼンなどの芳香族炭化水素、ジオキサン、メチルセロソルブアセテートなどの溶剤の単独または2種以上の混合溶剤また必要に応じてアルコール類、アセトニトリル、N、N'-ジメチルホルムアミド、メチルエチルケトン、などの溶剤を更に加え使用することができる。

#### 実施例（及び比較例）

次に本発明を実施例により更に詳細に説明するが、本発明はこれらによりなんら限定されるものではない。

##### 実施例 1.

アルミニウムを貼り合せたポリエステルフィルム（アルミニウム膜厚10 $\mu$ ）を支持体とし、その上に下記構造式



で示されるビスアゾ顔料をn-ブチルアミンに1重量%の濃度になるように溶解した溶液を塗布乾燥して膜厚0.2μの電荷発生物質の被膜を形成した。

次に例示単量体単位(1)を第1の方法で合成した高分子型ヒドラゾン化合物(η)=0.386、重合開始剤ベンゾイルパーオキサイド、ベンゼン中重合)1.0gをモノクロルベンゼン10mlに溶かした溶液をつくり、上記キャリアー発生物質の被膜上にこの溶液をスキージングドクターにより塗布し、乾燥膜厚12μのキャリアー移動層を形成した。

このようにして作成した積層型電子写真体を静電記録紙試験装置(川口電気社製SP-428)により電子写真特性評価を行なった。

この時、表面にヒドラゾン化合物が析出してしまいこの為、実施例1と同様にして測定した光半減露光量は30(ルクス・秒)であった。繰り返し特性も電位の低下減少が著しく、光半減露光量の測定は不可能であった。

#### 比較例2～6

比較例1のヒドラゾン化合物を用いて各種結合剤樹脂を加えて感光層表面にヒドラゾン化合物が析出しない層とその時の光半減露光量を第1表に示した。尚、使用溶剤は特別の記載がない以外はモノクロルベンゼンを用い、又、膜厚、電子写真特性評価等は比較例1と同様の条件化で行なった。

第1表

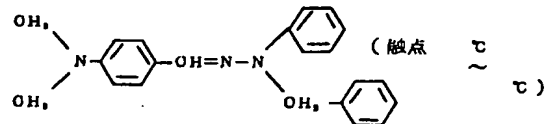
感光体	結合剤樹脂(添加量)	光半減露光量 <sup>ルクス・秒</sup>	備考
比較例2	ポリステレン(3,2)	17	—
3	ポリカーボネート(2,6)	11	—
4	ポリアリレート(2,3)	9	—
5	ポリメタクリレート(3,0)	18	メタクリレート使用
6	ポリビニルエーテル(3,4)	20	ジオキサン使用

測定条件： 加電圧 -6KV スタティック電圧3  
その結果、帯電時の白色光に対する光半減露光量感度は、2.0(ルクス・秒)非常に高感度の値を示した。

更に同装置を用いた繰り返し特性評価を行なったところ10回以上繰り返した後においても、光半減露光感度を含めた電子写真特性に低下の傾向はみとめられなかった。

#### (比較例1)

実施例1で作成されたまったく同様のキャリアー発生物質の被膜上に下記構造のヒドラゾン化合物1.0g及びポリステレン樹脂(三菱モンサント製スタイロン-685)を1.0gの量をモノクロルベンゼンに溶かした溶液をつくり、この溶液をスキージングドクターにより塗布し、乾燥膜厚12μのキャリアー移動層を形成した。



添加量=結合剤樹脂(g)/ヒドラゾン化合物(g)

比較例2～6よりわかる通り、低分子型ヒドラゾン化合物を用いた感光体は析出化防止の為、かなり多くの結合剤樹脂を用いる必要があり、この為、電子写真特性を悪化させてしまう。又、指先等の感光体表面の接触によってますます析出化現象は促進され、決して好ましいものではなかった。これに対して、実施例1の感光体は析出化現象が認められず、又、経時的にも安定な感光体であった。

#### 実施例2～6

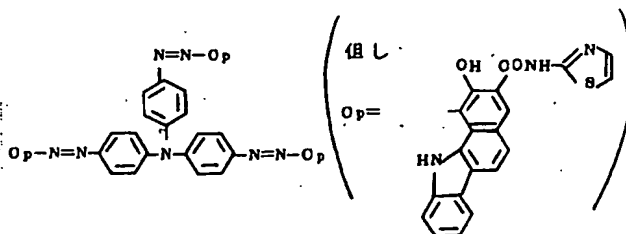
第2表に示される高分子型ヒドラゾン化合物を、実施例1に使用したヒドラゾン化合物の代りに用いた以外は、実施例1と同様に積層型感光体を作成し、実施例1と同様の測定条件で光半減露光量E<sub>1/2</sub>(ルクス・秒)及び初期電位V<sub>0</sub>(ボルト)を測定し、その値を第2表に示した。

尚、高分子型ヒドラゾン化合物の合成は実施例1と同様の条件で行なった。又、第2表に各高分子型ヒドラゾン化合物のベンゼン中の極限粘度(η)<sub>sp</sub>

ンゼンの値も参考としてのせておいた。

第2表

感光体	高分子型ヒドラゾン化合物	V <sub>0</sub> (ボルト)	E <sub>1/2</sub> ( $\frac{1}{2}$ マックス)	( $\eta$ )ベンゼン
実施例2	例示単量体単位底2を使用	740	1.5	0.284
3	底4	690	2.4	0.215
4	底8	760	1.4	0.310
5	底9	790	1.5	0.334
6	底10	770	1.5	0.328



これら感光体の電子写真特性及び極限粘度( $\eta$ )ベンゼンを実施例2～6と同様にして測定した。

結果を第3表に示した。

第3表

感光体	高分子型ヒドラゾン化合物	V <sub>0</sub> (ボルト)	E <sub>1/2</sub> ( $\frac{1}{2}$ マックス)	( $\eta$ )ベンゼン
実施例7	例示単量体単位底1を使用	830	2.3	0.44
8	底2	810	1.7	0.42
9	底4	730	2.6	0.39
10	底8	880	1.8	0.45
11	底9	910	1.8	0.41
12	底10	890	1.9	0.40

## 実施例7～13

実施例1～6の例示単量体単位各々2gとポリステレン1gをベンゼン中でアゾビスイソブチロニトリルを重合開始剤として用い、各共重合体樹脂6種類を得た。これら共重合体系ヒドラゾン化合物1gをモノクロルベンゼン10mlに溶かした溶液を下記トリスアゾ顔料を塗布したアルミドラム上に(トリスアゾ顔料層0.2 $\mu$ )塗布し、約10 $\mu$ の電荷移動層を積層し、積層型電子写真感光体を得た。

## 実施例13～20

実施例7で用いたトリアゾ顔料0.2gをポリアリレート樹脂(ユニテカ製U-100)0.1gを溶かしたジクロルメタン溶液30ml中に加え、ペイント、コンディショナー(レドレベル社製)中で約20分間分散を行ないドクターブレイド法によりアルベツト85上に乾燥後の膜厚0.4 $\mu$ になる様に電荷発生層を形成させた。

この電荷発生層の上に合成例の第2の方法で合成した高分子型ヒドラゾン化合物8種類をジオキサンに溶解した溶液を塗膜が10 $\mu$ になる様に積層塗布して感光体を作成した。これら感光体の633nm、670nmの分光感度をモノクロルメーターより測定し、電位半減に要したエネルギーを第4表に記載した。

尚、帯電圧は-6kVであった。

第4表

感光体	高分子型ヒドラゾン化合物	633nm(erg/cm <sup>2</sup> )	670nm(erg/cm <sup>2</sup> )
実施例13	例示単量体単位底12	6.8	6.4
14	底16	6.5	5.9
15	底19	6.6	6.1
16	底21	6.3	5.6
17	底24	6.3	5.7
18	底25	5.9	5.2
19	底34	6.2	5.5
20	底38	9.4	8.7

## 実施例21

砂目立した表面酸化的A板上に、ステレン：エチルメタクリレート：メタクリル酸(ステレン：エチレンメタクリレート=3：1重量比、価価350)と2g、実施例2で用いた高分子型ヒドラゾン化合物2g及びクロロダイアンプルー0.6gの割合で加えてジオキサンを溶剤として、10重量%の溶液をつくり、この溶液をスキージングドクトルにより塗布乾燥して、膜厚約5 $\mu$ の一層型の感光体を作成した。

このようにして作成した感光体について前述の静電記録紙試験装置による電子写真特性評価を行った。

評価条件： 加電圧 + 6 KV スタティック - 3

初期電位 + 460 (ボルト)

光半減露光量 6.0 (ルクス・秒)

であった。

又、本感光体を現像剤(トナー)で可視像化し、次いでアルカリ性処理液(例えば3%トリエタノールアミン10%炭酸アンモニウム、と20%の平均分子量190~210のポリエチレングリコール)で処理すると、トナー非付着部は容易に溶出し、次いでケイ酸ソーダーを含んだ水で水洗いすることによって、印刷原版が容易に作成することができた。

この原版を用いてオフセット印刷を行なうと約10万枚の印刷にも耐える事がわかった。

尚、トナー可視像を得る為の(光源：ハロゲンランプ)最適露光量は、50 lux で1.3秒であった。

又、印刷原版を作成する際、版下材料を用いずダ

イレクト製版により行なった。

## 実施例22

砂目立した表面酸化のAL板上に、スチレン：無水マレイン酸共重合体(8MAレジン-3000、アルコケミカル製、酸価275)1gと例示単量体単位数2、1モルとメタクリル酸0.2モルをジオキサン中で共重合させたヒドラゾン化合物1.2g及び、型剤フタロシアニン0.2gの割合で加えてn-ブチルアルコールと酢酸ブチルの混合溶剤中で十分分散(フタロシアニン顔料)及び溶解(高分子型ヒドラゾン化合物、スチレン：無水マレイン酸共重合体)した10重量%の溶液をつくり、この溶液を実施例23と同様にして、膜厚4μの一層型の感光版を作成し、印刷原版とした。

この印刷原版は780nm付近に最大感度を有し、半導体レーザー用のダイレクト製版に十分感度、耐刷枚数等にも耐える印刷原版であることがわかった。

## (V) 発明の効果

本発明の電子写真感光体は、高分子型ヒドラゾ

ン化合物を使用したもので、帯電保持性がよく、高感度で耐久性、熱、湿度、圧力、機械的強度等に対する安定性に秀れている。本感光体はPPO感光体へ十分適用可能であり、更には印刷原版としても十分適用しえるものである。

## 4. 図面の簡単な説明

第1図は合成例における、P-ジエチルアミノペンズアルデヒド-N'-フェニル-N-(x-ビニルベンジル)ヒドラゾンの重合体のIRスペクトル(KBr法)である。

第1図

